



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 36 352 A 1**

⑤1 Int. Cl. 7:
H 01 M 8/12
H 01 M 8/02

⑦1 Aktenzeichen: 198 36 352.4
⑦2 Anmeldetag: 11. 8. 1998
⑦3 Offenlegungstag: 17. 2. 2000

DE 198 36 352 A 1

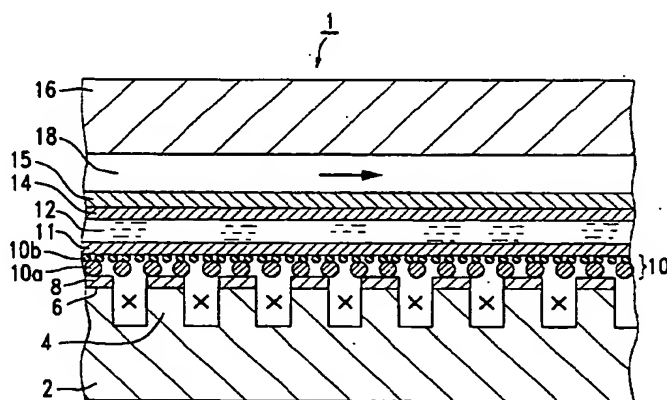
⑦1 Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

⑦2 Erfinder:
Wohlfart, Manfred, 91369 Wiesenthau, DE;
Thierfelder, Wolfgang, 91054 Erlangen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit Nickelnetz und Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel mit einer solchen Zelle

⑤7 Auf der Brenngasseite der Hochtemperatur-Brennstoffzelle ist zwischen der bipolaren Platte (2) und dem Feststoff-Elektrolyten (12) ein Nickelnetz (10) angeordnet. Um Kontaktschwierigkeiten mit zunehmender Betriebsdauer zu vermeiden, ist die bipolare Platte (2) erfindungsgemäß mit einer Nickelschicht (8) versehen. Das Nickelnetz (10) ist auf dieser Nickelschicht (8) elektrisch leitend befestigt, beispielsweise durch Punktschweißen.



DE 198 36 352 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle, bei der zwischen einer bipolaren Platte auf der Brenngasseite und einem Feststoff-Elektrolyten ein Nickelnetz angeordnet ist. Sie bezieht sich weiterhin auf einen Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel, der eine Anzahl solcher Hochtemperatur-Brennstoffzellen enthält.

Es ist bekannt, daß bei der Elektrolyse von Wasser die Wassermoleküle durch elektrischen Strom in Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) zerlegt werden. In einer Brennstoffzelle läuft dieser Vorgang in umgekehrter Richtung ab. Durch die elektrochemische Verbindung von Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) zu Wasser entsteht elektrischer Strom mit hohem Wirkungsgrad: Wenn als Brenngas reiner Wasserstoff (H_2) eingesetzt wird, geschieht dies ohne Emission von Schadstoffen und Kohlendioxid (CO_2). Auch mit einem technischen Brenngas, beispielsweise Erdgas oder Kohlegas, und mit Luft (die zusätzlich mit Sauerstoff (O_2) angereichert sein kann) anstelle von reinem Sauerstoff (O_2) erzeugt eine Brennstoffzelle deutlich weniger Schadstoffe und weniger Kohlendioxid (CO_2) als andere Energieerzeuger, die mit fossilen Energieträgern arbeiten. Die technische Umsetzung des Prinzips der Brennstoffzelle hat zu unterschiedlichen Lösungen, und zwar mit verschiedenartigen Elektrolyten und mit Betriebstemperaturen zwischen $80^\circ C$ und $1000^\circ C$, geführt.

In Abhängigkeit von ihrer Betriebstemperatur werden die Brennstoffzellen in Nieder-, Mittel- und Hochtemperatur-Brennstoffzellen eingeteilt, die sich wiederum durch verschiedene technische Ausführungsformen unterscheiden.

Bei dem aus einer Vielzahl von Hochtemperatur-Brennstoffzellen sich zusammensetzenden Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel (in der Fachliteratur wird ein Brennstoffzellenstapel auch "Stack" genannt) liegen unter einer oberen Verbundleiterplatte, welche den Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel abdeckt, der Reihenfolge nach wenigstens eine Verbundleiterplatte eine Schutzschicht, eine Kontaktschicht, eine Elektrolyt-Elektroden-Einheit, eine weitere Kontaktschicht, eine weitere Verbundleiterplatte, usw.

Die Elektrolyt-Elektroden-Einheit umfaßt dabei zwei Elektroden und einen zwischen den beiden Elektroden angeordneten, als Membran ausgeführten Festkörperelektrolyten. Dabei bildet jeweils eine zwischen benachbarten Verbundleiterplatten liegende Elektrolyt-Elektroden-Einheit mit den beidseitig an der Elektrolyt-Elektroden-Einheit unmittelbar anliegenden Kontaktschichten eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle, zu der auch noch die an den Kontaktschichten anliegenden Seiten jeder der beiden Verbundleiterplatten gehören. Dieser Typ und weitere Brennstoffzellen-Typen sind beispielsweise aus dem "Fuel Cell Handbook" von A. J. Appleby und F. R. Foulkes, 1989, Seiten 440 bis 454, bekannt.

Eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle der eingangs genannten Art, bei der ein Nickelnetz zwischen der anodenseitig gelegenen bipolaren Platte und dem Feststoff-Elektrolyten angeordnet ist, ist als Produkt ausgeführt worden und vielfach in der Literatur beschrieben. Das Nickel kann dabei als Nickelnetzpaket ausgeführt sein, das ein dünneres Kontaktnetz und ein dickeres Tragnetz besitzt.

Bei einer solchen Hochtemperatur-Brennstoffzelle wurde bisher eine direkte Kontaktierung zwischen dem Nickelnetz (oder Nickelnetzpaket) auf der einen Seite und der bipolaren Platte (Interkonnektorplatte) aus $CrFe_5Y_2O_{31}$ auf der anderen Seite gewählt. Versuche haben nun gezeigt, daß sich auf der Brenngasseite schon nach kurzer Betriebsdauer ein erhöhter Serienwiderstand einstellt. Dieses besagte Nickelnetz

dient auf der Brenngasseite (Anodenseite) der Hochtemperatur-Brennstoffzelle als Kontaktierung zwischen der bipolaren Platte und dem Feststoff-Elektrolyten. Die Versuche haben nun ergeben, daß bei der direkten Verbindung zwischen dem Nickelnetz und der Interkonnektorplatte schon nach kurzer Zeit eine Zwischenoxidschicht auftritt, die sich im wesentlichen aus Chromoxid zusammensetzt. Da diese Chromoxid-Schicht einen höheren Widerstand als die eingesetzten Metalle besitzt, wird der Anstieg des Serienwiderstands diesem Oxidationsprodukt zugeschrieben. Die elektrische Leitfähigkeit wird dadurch negativ beeinflusst. Die Bildung des Chromoxids erfolgt bei Sauerstoffpartialdrücken von weniger als 10^{-18} bar. Diese Sauerstoffpartialdrücke sind während des Betriebs der Hochtemperatur-Brennstoffzelle in der Regel immer vorhanden.

Genauere Untersuchungen haben folgendes ergeben: Bisher wurde das Nickelnetz mittels Punktschweißens an der bipolaren Platte angepünktet. Die Schweißpunkte und auch die Kontaktpunkte werden während des Betriebs vom Chromoxid sozusagen unterwandert. Es liegt somit eine schlecht leitende Oxidschicht zwischen dem Nickelnetz und der Interkonnektorplatte aus $CrFe_5Y_2O_{31}$ vor.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle der eingangs genannten Art derart zu verbessern, daß der erhöhte Serienwiderstand vermieden und eine hohe Leitfähigkeit auch über längere Zeit sichergestellt ist.

Der Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zugrunde, einen Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel mit mindestens einer solchen Brennstoffzelle anzugeben.

Die Erfindung beruht auf der Überlegung, daß dieses erreicht werden kann, wenn die Bildung der besagten Chromoxid-Schicht zumindest weitgehend vermieden werden kann.

Die erstgenannte Aufgabe wird bei der eingangs genannten Hochtemperatur-Brennstoffzelle erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die bipolare Platte auf der Brenngasseite mit einer Nickelschicht versehen ist, und daß das Nickelnetz auf dieser Nickelschicht elektrisch leitend befestigt ist.

Auch hier kann das Nickelnetz ein Nickelnetzpaket aus einem dünneren Nickel-Kontaktnetz und einem dickeren Nickel-Tragnetz sein.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Bezüglich des Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels wird die genannte Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Stapel eine Vielzahl übereinander angeordneter Verbundleiterplatten mit dazwischen liegenden Elektrolyten aufweist, wobei jeweils zwei benachbarte Verbundleiterplatten eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle der vorstehend genannten Art bilden. Durch eine dünne Nickelschicht auf der bipolaren Platte (Interkonnektorplatte) wird eine bessere Anhaftung des Nickelnetzes erreicht. Die beiden Materialien von Nickelnetz und Nickelschicht besitzen ähnliche Zusammensetzungen und zeigen somit eine sehr gute Verbindungsqualität. Beim Betrieb der Hochtemperatur-Brennstoffzelle erfolgt praktisch keine Unterwanderung der Schweiß- und Kontaktpunkte des Netzes mit einer Chromoxid-Schicht. Die anfängliche Leitfähigkeit des Verbunds bipolare Platte-Nickelschicht-Nickelnetz bleibt praktisch innerhalb der gesamten Betriebsdauer erhalten.

Die Beschichtung der bipolaren Platte mit einer dünnen Nickelschicht kann nach kostengünstigen Verfahren durchgeführt werden. Der Vorgang kann z. B. durch chemische oder galvanische Abscheidung erfolgen. Die Schichtdicke sollte dabei etwa $20 \mu m$ betragen. Und die Brenngasseite der bipolaren Platte sollte im Netzbereich vollflächig mit Nickel bedeckt sein.

Die Kontaktierung des Nickelnetzes mit der bipolaren Platte kann mit herkömmlichen Punktschweißverfahren durchgeführt werden.

Eine Untersuchung von Proben mit einer erfindungsge-
mäß Nickelschicht ergab auch bei der Simulation des "An-
fahrens" von Stack-Versuchen an stehender Luft eine be-
ständige Kontaktverbindung des Nickelnetzes mit dem be-
schichteten $\text{CrFe}_5\text{Y}_2\text{O}_3$ -Material. Die Verbindung ist met-
tallischer Natur. Die Bildung einer Zwischenschicht aus
Chromoxid (Cr_2O_3) war bei den Proben nicht zu erkennen.

Als besonderer Vorteil wird es angesehen, daß die elektri-
sche Leitfähigkeit der Kontakte bipolare Platte-Nickel-
schicht-Nickelnetz praktisch über die gesamte Betriebs-
dauer der Hochtemperatur-Brennstoffzelle beibehalten
wird.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird im folgen-
den anhand einer Figur näher erläutert. Die Figur stellt einen
Ausschnitt aus einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle 1 dar.

Nach der Figur ist eine bipolare Platte 2 (Interkonnektor-
platte aus $\text{CrFe}_5\text{Y}_2\text{O}_3$) mit einer Anzahl vom Betriebsmit-
tel-Kanälen 4 versehen, die senkrecht zur Papierebene ver-
laufen. Diese Kanäle 4 werden mit einem Brenngas, wie
Wasserstoff, Erdgas oder Methan, beschickt. Der untere Teil
der Hochtemperatur-Brennstoffzelle 1 stellt die Anodenseite
dar. Die Oberfläche 6 der bipolaren Platte 2 ist mit einer
dünnen Nickelschicht 8 versehen. Die Dicke d dieser Nik-
kelschicht 8 beträgt etwa 20 μm . Auf der Nickelschicht 8 ist
ein Nickelnetz 10 durch Punktschweißen elektrisch leitend
befestigt. Das Nickelnetz 10 ist hier ein Nickelnetzpaket,
bestehend aus einem groben, dickeren Nickel-Tragnetz 10a
und einem feinen, dünneren Nickel-Kontaktnetz 10b. An
dieses Nickelnetz 10 grenzt über eine dünne Anode 11 ein
Feststoff-Elektrolyt 12 an. Dieser Elektrolyt 12 wird nach
oben von der Kathode 14 begrenzt. An die Kathode 14
schließt sich über eine Kontaktschicht eine weitere bipolare
Platte 16 mit einer Anzahl von Betriebsmittel-Kanälen 18,
von denen nur einer gezeigt ist, an. Die Betriebsmittel-Ka-
näle 18 verlaufen parallel zur Papierebene. Sie führen im
Betrieb Sauerstoff oder Luft.

Die Einheit bestehend aus Kathode 14, Festkörper-Elek-
trolyt 12 und Anode 11 wird als Elektrolyt-Elektronen-Ein-
heit (MEA) bezeichnet.

Die in der Figur gezeigte Nickelschicht 8 verhindert die
Bildung einer Chromoxid-Schicht zwischen der bipolaren
Platte 2 und dem Nickelnetz 10 und sorgt damit für eine
gleichbleibend gute elektrische Leitfähigkeit der Kontakte.
Die Brennstoffzelle besitzt also einen geringen Serienwider-
stand, der sich im Laufe der Betriebsdauer nicht erhöht.

Mehrere solcher Brennstoffzellen können zu einem
"Stack" oder Brennstoffzellen-Stapel zusammengefaßt wer-
den.

(8) chemisch oder galvanisch auf der bipolaren Platte
(2) aufgetragen ist.

4. Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach einem der
Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die
Dicke (d) der Nickelschicht (8) etwa 20 μm beträgt.

5. Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach einem der
Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als
Brenngas Wasserstoff vorgesehen ist.

6. Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach einem der
Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die bi-
polare Platte (2) aus $\text{CrFe}_5\text{Y}_2\text{O}_3$ besteht.

7. Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel, der eine
Vielzahl übereinander angeordneter Verbundleiterplat-
ten (2, 16) mit dazwischen liegendem Elektrolyten (12)
aufweist, wobei jeweils zwei benachbarte Verbundlei-
terplatten (2, 16) eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle
nach einem der Ansprüche 1 bis 6 bilden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Patentansprüche

1. Hochtemperatur-Brennstoffzelle, bei der zwischen
einer bipolaren Platte (2) auf der Brenngasseite und ein-
em Feststoff-Elektrolyten (12) ein Nickelnetz (10) an-
geordnet ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die bipo-
lare Platte (2) auf der Brenngasseite mit einer Nickel-
schicht (8) versehen ist, und daß das Nickelnetz (10)
auf dieser Nickelschicht (8) elektrisch leitend befestigt
ist.

2. Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß das Nickelnetz (10) auf
der Nickelschicht (8) angeschweißt ist, bevorzugt mit-
tels eines Punktschweißverfahrens.

3. Hochtemperatur-Brennstoffzelle nach Anspruch 1
oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Nickelschicht

